

Sr-Nd 同位素初始比值和 Nd 模式年龄的误差估算

吴锁平^{1,2)}, 吴才来¹⁾, 陈其龙¹⁾, 张长青³⁾, 李德胜⁴⁾

1) 中国地质科学院地质研究所, 北京, 100037; 2) 中国黄金集团地质有限公司, 北京, 100101;
3) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037; 4) 黑龙江有色金属地质勘查局
七〇六地质队, 黑龙江齐齐哈尔, 161031

内容提要: Sr-Nd 同位素参数广泛应用于岩石物质来源及其成因研究, 但绝大多数研究者在应用这些参数时并未说明它们的误差大小, 这种做法并不科学。作者首次利用误差传播定律推导出了有关参数的误差估算公式, 这些参数包括 Sr 同位素的初始比值 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i、Nd 同位素的初始比值 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_i、 $\epsilon_{\text{Sr}}(t)$ 、 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 、Nd 同位素模式年龄等。Rb、Sr 含量的高低及其测定误差决定着 ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)_s 的误差, Sm、Nd 含量的高低及其测定误差决定着 ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_s 的误差, ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)_s 的大小及其误差、($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_s 误差、年龄值大小及其误差共同影响着 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i 的误差。同样, ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_s 的大小及其误差、($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_s 的误差、年龄值大小及其误差共同影响着 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_i 的误差。Nd 同位素球粒陨石模式年龄 T_{CHUR} 和单阶段亏损地幔模式年龄 T_{DM} 的误差影响因素主要包括 ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_s 的大小、($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_s 的大小及这两个比值的误差, 而 Nd 同位素两阶段亏损地幔模式年龄 T_{DM2} 的误差除上述影响因素之外, 还包括年龄值大小及其误差。通过对广西姑婆山 4 个花岗岩样品 Sr-Nd 同位素参数及其误差的计算, 作者对各个影响因素进行了详细分析, 认为采用同位素稀释质谱法测试数据和高精度的年龄数据是获得理想示踪参数的保证, Rb、Sr、Sm、Nd 含量沿用微量(包括稀土)元素测试结果的做法是不可取的, 对高 Rb 样品更应该谨慎从事。建议研究者在使用 Sr-Nd 同位素参数时能够估算这些参数的误差, 并在文章中有所说明。

关键词: Sr-Nd 同位素; 示踪参数; 误差传播定律; 精度; 计算公式

岩石或矿物的 Sr-Nd 同位素组成常用于判别样品的源区类型, 等时线法在确定年龄的同时也能给出相应的一组样品的初始同位素比值, 其计算一般由 ISOPLOT(Ludwig, 2001) 程序来完成, 该程序能够给出对应的误差; 然而对于单个样品, 文献中使用 Sr、Nd 同位素初始比值及 Nd 同位素模式年龄的人很多, 能够给出相应的精度评定(误差)者却寥寥无几, 目前仅见陈福坤等(2006)给出了有关参数的误差估计。对地质工作者, 尤其是经常使用地球化学参数来说明问题的地质工作者, 认识并估算这些参数的精度(误差)是很必要的。目前, 用 Sr-Nd 同位素做示踪研究时有两种方案可选, 方案一是在已有微量和稀土元素分析结果的基础上做 Rb-Sr 和 Sm-Nd 稀释法分析, 费用较高但精度也高; 方案二是只做 Sr 和 Nd 同位素比值分析、年龄数据采用已有结果, 至于 Rb、Sr、Sm 和 Nd 的含量则沿用微量

和稀土元素分析结果, 这样做费用较低但精度难以保证。因此, 本文拟在简单介绍误差基本知识的基础上, 着重推导 Sr-Nd 同位素示踪参数误差计算的公式, 并以实际数据对以上两种方案做比较分析。

1 误差基础知识

详细的误差理论知识可参阅武汉大学测绘学院测量平差学科组(2003)编写的《误差理论与测量平差基础》、李金海(2005)编写的《误差理论与测量不确定度评定》等教材, 本文仅简单介绍误差理论的基础知识作为 Sr-Nd 同位素参数精度评定的铺垫。

被测对象在一定条件下客观存在的量值叫做真值, 一般用 X_0 表示。但是更多的观测量没有真值, 在实际应用中通常用均值 \bar{x} 来代替; 在相同条件下的多次测量称为等精度测量, 对应的均值为算术平均值。用不同的仪器、方法或在不同条件下对同一

注: 本文为国家自然科学基金(编号 40472034、40672049)资助的成果。

收稿日期: 2008-05-07; 改回日期: 2009-02-14; 责任编辑: 郝梓园。

作者简介: 吴锁平, 男, 1963 年生。博士, 高级工程师。从事岩石学及矿床学研究。通讯地址: 100101, 北京市朝阳区慧忠里洛克时代中心 B 座 1509 室; 电话: 010-84871287; Email: spwu3721@163.com。

观测量进行观测,称为非等精度测量,对应的均值为加权平均值。权重的概念及如何定权可参阅误差理论方面的文献。对任一观测量,其观测值 x_i 与真值 X_0 之间经常存在小的差异,这个小的差异就是观测误差,也叫真误差,用 $\Delta_i = x_i - X_0 (i=1, 2, 3 \dots n)$ 表示。例如 $\Delta_1 = x_1 - X_0$ 和 $\Delta_2 = x_2 - X_0$ 就分别是观测量 x 的第一个观测值 x_1 和第二个观测值 x_2 的真误差,余皆以此类推。显然,这个真误差是有量纲的,属于绝对误差,它反映了单次观测值与实际值之间的偏离程度,所以也有人叫它偏差或残差。

误差的来源包括仪器设备、观测方法、测量环境以及观测者等,从这个角度看,误差可以分为系统误差、随机误差和粗大误差(过失误差)三类。在重复条件下对同一被测量进行无限多次测量结果的平均值减去被测量的真值称为系统误差,其特点是误差的大小和符号在各次观测中几乎相同,或各次误差呈现明显的规律,系统误差通常由仪器设备和实验方法(例如溶样方法)引起,可以通过校正来消除;由环境、仪器、观测者本人等各种因素的起伏不定所引起的误差叫做随机误差或偶然误差,引起这种误差的因素是难以控制的,例如质谱计在运行过程中电压瞬时波动对测量结果的影响等,相应的测量误差也是不可避免的,但是误差理论的中心极限定理和大量实验已经证明,随机误差符合正态分布,所以取多次重复测量的平均值可以提高精度(降低误差);粗大误差是粗心大意造成的明显与事实不符的误差,是实验人员可以避免的误差。因此,误差理论着重研究的是随机误差。

精度是指误差分布的密集或离散程度,误差分布越是密集表示测量成果精度越高。衡量精度的指标很多,例如方差(σ^2)、均方差(σ)、平均误差(θ)、或然误差(ρ)、极限误差($\Delta_{限}$)及相对误差等。但是最常用的是均方差(σ),也叫标准差或中误差。由于观测次数不可能无限多,所以在应用中均方差通常用相应的估计值来代替,并习惯上把这个估计值叫做中误差(实际上仍然是中误差的估计值),用 m 来表示,是真误差平方平均值的平方根。均方差和中误差(估计值)计算公式分别为:

$$\sigma = \pm \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}} \dots\dots 1.1$$

$$m = \pm \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}} \dots\dots\dots 1.2$$

因为多数观测量不存在真值,所以多数情况下

由真误差 Δ 计算中误差也行不通,此时常引入最或然误差 v 来代替真误差 Δ ,最或然误差是观测值与观测值平均值之差,即 $v_i = x_i - \bar{x}$,相应的中误差计算公式为:

$$m = \pm \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_n^2}{n-1}} \dots\dots\dots 1.3$$

地质文献中所用的均方差(σ)实际很多是中误差的估计值(m),考虑到多数人已经习惯了这样的表示方法,本文也延续这种用法。

直接观测量的均方差按定义计算即可,但直接观测量的误差必然引起观测量函数的误差,同位素示踪参数一般都是直接观测量的函数。而函数的均方差要用误差传播定律来解决。设有一组观测量($x_1, x_2 \dots x_n$),对应的函数为: $z = f(x_1, x_2, x_3 \dots x_n)$,观测量 x_i 的方差为 σ_i^2 ,观测量 x_i 与 x_j 之间的协方差为 σ_{ij} ,则函数 z 的方差可写为:

$$\sigma_z^2 = k_1^2 \sigma_1^2 + k_2^2 \sigma_2^2 + \dots + k_n^2 \sigma_n^2 + 2k_1 k_2 \sigma_{12} + 2k_1 k_3 \sigma_{13} + \dots + 2k_1 k_n \sigma_{1n} + \dots + 2k_{n-1} k_n \sigma_{n-1,n} \dots\dots\dots 2.1$$

其中, $k_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$

当观测量彼此独立时, $\sigma_{ij} = 0$,则公式 2.1 简化为:

$$\sigma_z^2 = k_1^2 \sigma_1^2 + k_2^2 \sigma_2^2 + \dots + k_n^2 \sigma_n^2 \dots\dots\dots 2.2$$

2 Sr-Nd 同位素中间参数的误差

直接测定数据的误差由实验室给出,这里不再讨论。中间参数指计算 Sr-Nd 同位素初始比值和 Nd 同位素模式年龄所必须计算的几个参数,包括样品现在的 Rb, Sr 比值($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)_s、Sm, Nd 比值($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_s,和在 t 时的全地球(BSE)Sr 同位素比值($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)_{BSE,t} 以及球粒陨石 Nd 同位素比值($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_{CHUR,t}。这些中间参数的误差势必影响到最终参数的精度,因此了解它们的误差大小非常重要。

2.1 ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)_s 和 ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_s 的误差

以 $\text{Rb}_c, \text{Sr}_c, \text{Sm}_c$ 和 Nd_c 分别表示样品中 Rb、Sr、Sm、Nd 的含量(浓度),以 $\text{Rb}_a, \text{Sr}_a, \text{Sm}_a$ 和 Nd_a 分别表示元素 Rb、Sr、Sm、Nd 的原子量(85.47; 87.62; 150.4; 144.24),用 $\text{Rb}_{ea}, \text{Sr}_{ea}, \text{Sm}_{ea}$ 和 Nd_{ea} 分别表示 $^{87}\text{Rb}, ^{86}\text{Sr}, ^{147}\text{Sm}, ^{144}\text{Nd}$ 的在地球中的丰度(0.27835; 0.0987; 0.1497; 0.2385)。则中间参数 ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)_s 和 ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_s 的计算公式可分别表示为:

$$({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_s = \frac{{}^{87}\text{Rb 的原子数}}{{}^{86}\text{Sr 的原子数}} = \frac{\text{Rb}_c \text{Sr}_a {}^{87}\text{Rb}_{\text{ea}}}{\text{Sr}_c \text{Rb}_a {}^{86}\text{Sr}_{\text{ea}}} = k_1 \frac{\text{Rb}_c}{\text{Sr}_c} \dots\dots\dots 3$$

$$\text{其中: } k_1 = \frac{\text{Sr}_a {}^{87}\text{Rb}_{\text{ea}} ({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_s}{{}^{86}\text{Sr}_{\text{ea}}} = \frac{{}^{147}\text{Sm 的原子数}}{{}^{144}\text{Nd 的原子数}} = \frac{\text{Sm}_c \text{Nd}_a {}^{147}\text{Sm}_{\text{ea}}}{\text{Nd}_c \text{Sm}_a {}^{144}\text{Nd}_{\text{ea}}} = k_2 \frac{\text{Sm}_c}{\text{Nd}_c} \dots\dots\dots 4$$

$$\text{其中: } k_2 = \frac{\text{Nd}_a {}^{147}\text{Sm}_{\text{ea}}}{\text{Sm}_a {}^{144}\text{Nd}_{\text{ea}}}$$

从公式 3 和公式 4 可见, $({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_s$ 是元素 Rb、Sr 含量的函数, $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_s$ 是元素 Sm、Nd 含量的函数, 而 Rb、Sr、Sm、Nd 的含量都是彼此独立的直

接观测量, 若用 σ_{RS} 、 σ_{Rb} 、 σ_{Sr} 、 σ_{SN} 、 σ_{Sm} 和 σ_{Nd} 分别表示 $({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_s$ 、 Rb_c 、 Sr_c 、 $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_s$ 、 Sm_c 、 Nd_c 的均方差, 则中间参数 $({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_s$ 和 $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_s$ 的误差计算公式可仿照公式 2.3 及公式 2.2 分别写作:

$$\sigma_{\text{RS}}^2 = [(\frac{\partial f}{\partial \text{Rb}}) \sigma_{\text{Rb}}]^2 + [(\frac{\partial f}{\partial \text{Sr}}) \sigma_{\text{Sr}}]^2 = k_1^2 (\frac{\sigma_{\text{Rb}}^2}{\text{Sr}_c^2} + \frac{\sigma_{\text{Sr}}^2 \text{Rb}_c^2}{\text{Sr}_c^4}) \dots\dots\dots 5$$

$$\sigma_{\text{SN}}^2 = [(\frac{\partial f}{\partial \text{Sm}}) \sigma_{\text{Sm}}]^2 + [(\frac{\partial f}{\partial \text{Nd}}) \sigma_{\text{Nd}}]^2 = k_1^2 (\frac{\sigma_{\text{Sm}}^2}{\text{Nd}_c^2} + \frac{\sigma_{\text{Nd}}^2 \text{Sm}_c^2}{\text{Nd}_c^4}) \dots\dots\dots 6$$

开平方根后得到 $({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_s$ 和 $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_s$ 的均方差计算公式为:

$$\sigma_{\text{RS}} = \pm \frac{k_1}{\text{Sr}_c^2} \sqrt{\text{Sr}_c^2 \sigma_{\text{Rb}}^2 + \text{Rb}_c^2 \sigma_{\text{Sr}}^2} \dots\dots\dots 5.1$$

$$\sigma_{\text{SN}} = \pm \frac{k_2}{\text{Nd}_c^2} \sqrt{\text{Nd}_c^2 \sigma_{\text{Sm}}^2 + \text{Sm}_c^2 \sigma_{\text{Nd}}^2} \dots\dots\dots 6.1$$

由公式 5.1 和 6.1 可以看出, $({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_s$ 的误差主要受 Rb、Sr 含量及 Rb、Sr 含量误差影响,

$({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_s$ 的误差受 Sm、Nd 含量及 Sm、Nd 含量误差影响。由于一般样品中的 Rb、Sr 含量及误差要高于 Sm、Nd 含量及误差。所以 $({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_s$ 的误差 σ_{RS} 通常要大于 $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_s$ 的误差 σ_{SN} 。

2.2 $({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{BSE},t}$ 和 $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR},t}$ 的误差

中间参数 $({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{BSE},t}$ 和 $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR},t}$ 的计算公式分别为:

$$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{BSE},t} = ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{BSE,Now}} - ({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{BSE,Now}} (e^{\lambda_1 t} - 1) \dots\dots\dots 7$$

$$({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR},t} = ({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR},t,\text{Now}} - ({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR,Now}} (e^{\lambda_2 t} - 1) \dots\dots\dots 8$$

λ_1 和 λ_2 分别为 ${}^{87}\text{Rb}$ 和 ${}^{147}\text{Sm}$ 体系的衰变常数 ($1.42 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$; $6.54 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$), 两个公式中的同位素比值均为常数, 一般取 $({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{BSE,Now}} = 0.085$; $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{BSE,Now}} = 0.7047$ (Taloy 等, 1985); $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR,Now}} = 0.1967$ (Peucat et al., 1988); $({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR,Now}} = 0.512638$ (Goldstein 等, 1984)。公式 7 和公式 8 具有相同的形式, 只有一个自变量 t , 因此可设一通式 $y = A + B$

$\cdot e^{C^x}$ 以方便讨论。对 $y = A + B \cdot e^{C^x}$ 求一阶导数可得 $dy = BCe^{C^x} dx$ 。所以可参照公式 2.3 得到 $\sigma_y = BCe^{C^x} \cdot \sigma_x$ 。那么, 如果用 $\sigma_{\text{B},t}$ 和 $\sigma_{\text{C},t}$ 分别表示参数 $({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{BSE},t}$ 和 $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR},t}$ 的均方差, 用 σ_t 表示时间 t 的均方差, λ_1 和 λ_2 分别表示 Rb-Sr 和 Sm-Nd 体系的衰变常数, 则可得到 $({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{BSE},t}$ 和 $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR},t}$ 的误差计算公式分别为:

$$\sigma_{\text{B},t} = ({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{BSE,Now}} \lambda_1 e^{\lambda_1 t} \sigma_t \dots\dots\dots 9$$

$$\sigma_{\text{C},t} = ({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR,Now}} \lambda_2 e^{\lambda_2 t} \sigma_t \dots\dots\dots 10$$

可见, 这两个中间参数的误差大小与年龄 t 及年龄误差 σ_t 有关, 但年龄 t 在指数位置上, λ^t 值远小于 1, 所以相对来说年龄误差 σ_t 的影响更大。

3 Sr、Nd 同位素初始比值的误差

样品的 Sr、Nd 同位素初始比值常用于判别样

品的源区类型, 等时线法在确定同位素年代的同时会给出 一组样品的等时线初始同位素比值, 用 Ludwig(2001) 的程序 ISOPLOT 计算时也会给出相应的误差。但 Sr、Nd 同位素初始比值的精度几乎被忽略了, 为求解 Sr、Nd 同位素初始比值的误差, 先将其初始比值计算公式列出:

$$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_t = ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_s - ({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_s (e^{\lambda_1 t} - 1) \dots\dots\dots 11$$

$$({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_t = ({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_s - ({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_s (e^{\lambda_2 t} - 1) \dots\dots\dots 12$$

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_s$ 、 $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_s$ 、 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_s$ 、 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_s$ 和时间 t 在上述两公式中为独立变量,两公式形式相同,因此可构建一个通式 $z = x - y$ ($e^{\lambda t} - 1$),其中 x 、 y 和 t 为相互独立的变量, λ 为常数。对该通式全微分使其线性化得 $dz = dx + (1 - e^{\lambda t}) dy - \lambda y e^{\lambda t} dt$ 。参照公式 2、3 可得:

$$\sigma_z^2 = \sigma_x^2 + [(1 - e^{\lambda t}) \sigma_y]^2 + (\lambda y e^{\lambda t} \sigma_t)^2$$

$$\sigma_{\text{SS},t} = \pm \sqrt{\sigma_{\text{SS}}^2 + [(1 - e^{\lambda_1 t}) \sigma_{\text{RS}}]^2 + [\lambda_1 e^{\lambda_1 t} (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_s \sigma_t]^2} \dots\dots\dots 13$$

$$\sigma_{\text{NN},t} = \pm \sqrt{\sigma_{\text{NN}}^2 + [(1 - e^{\lambda_2 t}) \sigma_{\text{SN}}]^2 + [\lambda_2 e^{\lambda_2 t} (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_s \sigma_t]^2} \dots\dots\dots 14$$

公式中 σ_{SS} 、 σ_{NN} 由实验室给出, σ_{RS} 和 σ_{SN} 由公式 5.1 和公式 6.1 给出, σ_t 由年龄计算程序给出,应用这些公式计算时应注意计量单位的统一。

在用图解法确定样品的源区时经常要用到参数 ϵ_{Nd}^t ,也有些学者使用 ϵ_{Sr}^t ,本文将一并给出它们的误差计算公式,这两个参数的计算公式如下:

$$\epsilon_{\text{Sr}}^t = \left[\frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t}{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{BSE},t}} - 1 \right] \times 10^4 \dots\dots\dots 15$$

$$\epsilon_{\text{Nd}}^t = \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_t}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR},t}} - 1 \right] \times 10^4 \dots\dots\dots 16$$

$$\sigma_{\epsilon_{\text{Sr}}} = \pm \frac{10^4}{\left[(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{BSE},t} \right]^2} \sqrt{\left[(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{BSE},t} \right]^2 \sigma_{\text{SS},t}^2 + \left[(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t \right]^2 \sigma_{\text{B},t}^2} \dots\dots\dots 17$$

$$\sigma_{\epsilon_{\text{Nd}}} = \pm \frac{10^4}{\left[(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR},t} \right]^2} \sqrt{\left[(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR},t} \right]^2 \sigma_{\text{NN},t}^2 + \left[(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_t \right]^2 \sigma_{\text{C},t}^2} \dots\dots\dots 18$$

其中 $\sigma_{\text{SS},t}$ 和 $\sigma_{\text{NN},t}$ 分别表示样品 Sr、Nd 同位素初始比值的均方差(见公式 13 和公式 14),而 $\sigma_{\text{B},t}$ 、 $\sigma_{\text{C},t}$ 分别表示 t 时全地球 Sr 和球粒陨石 Nd 同位素比值的均方差(见公式 9 和公式 10)。

4 Nd 同位素模式年龄的误差

前寒武地体的 Nd 同位素初始比值研究表明,衍生大陆地壳的地幔在早期就具有比球粒陨石高的 Sm/Nd 值,已经发生了演化。所以,大陆地壳的模式年龄现在通常是参照亏损地幔而非球粒陨石来计算(Hugh,1993)。对于地壳部分熔融形成的花岗岩,用两阶段模式年龄可以减少地壳部分熔融阶段 Sm/Nd 分馏的影响(Hofman,1988;李献华等,1991;Jahn B

将此公式套用到公式 11 和公式 12 中,用 $\sigma_{\text{SS},t}$ 、 σ_{RS} 、 σ_{SS} 、 σ_t 分别表示 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t$ 、 $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_s$ 、 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_s$ 和时间 t 的均方差,用 $\sigma_{\text{NN},t}$ 、 σ_{SN} 、 σ_{NN} 分别表示 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_t$ 、 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_s$ 、 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_s$ 的均方差,则可得到 Sr、Nd 同位素初始比值的误差计算公式如下:

虽然这两个参数属于直接观测值函数的函数,但在公式中却都是彼此独立的变量,仍然可以套用公式 2.3 和公式 2.2 来求解。通式 $z = x/y - 1$ 的全微分形式为 $dz = (1/y)dx - (x/y^2)dy$,其对应的误差计算公式为:

$$\sigma_z^2 = (1/y)^2 \sigma_x^2 + (x/y^2)^2 \sigma_y^2 \text{ 或}$$

$$\sigma_z = \pm \frac{1}{y^2} \sqrt{y^2 \sigma_x^2 + x^2 \sigma_y^2}$$

与通式 $z = x/y - 1$ 相对照,用 $\sigma_{\epsilon_{\text{Sr}}}$ 和 $\sigma_{\epsilon_{\text{Nd}}}$ 分别表示参数 ϵ_{Sr}^t 和 ϵ_{Nd}^t 的均方差,其计算公式可以写做:

M,1998)。因此,两阶段 Nd 模式年龄备受青睐。Nd 模式年龄是一种非常适用的地球化学参数,但是无论球粒陨石模式年龄还是亏损地幔模式年龄,解释起来都需要非常小心,一直以来 Nd 模式年龄的精度没有得到足够的重视,即便是在 Hugh(1993)的经典著作《Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation》里也没有提及模式年龄的精度。为推导 Nd 模式年龄的误差计算公式,先列出 Nd 模式年龄的计算公式如下:

以下标 CHUR、DM 和 DM2 分别表示球粒陨石、单阶段亏损地幔及两阶段亏损地幔模式,则相应的模式年龄计算公式(Hugh,1993;Jacobsen,1988)分别为:

$$T_{\text{CHUR}} = \frac{1}{\lambda_2} \ln \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_s - (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}}{(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_s - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}} + 1 \right] \dots\dots\dots 19$$

$$T_{\text{DM}} = \frac{1}{\lambda_2} \ln \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_s - (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}}}{(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_s - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}}} + 1 \right] \dots\dots\dots 20$$

$$T_{\text{DM2}} = \frac{1}{\lambda_2} \ln \left\{ \frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_s - (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}} - \left[(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_s - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{C}} \right] (e^{\lambda_2 t} - 1)}{(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{C}} - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}}} + 1 \right\} \dots\dots\dots 21$$

以上公式中代号过于复杂,为推导误差计算公式方便,分别用简化符号 NN_s 、 SN_s 、 NN_{CHUR} 、 SN_{CHUR} 、 NN_{DM} 、 SN_{DM} 、 SN_C 、来代替 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_s$ 、 $(^{147}\text{Sm}/$

$^{144}\text{Nd})_s$ 、 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{CHUR}$ 、 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{CHUR}$ 、 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{DM}$ 、 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{DM}$ 和 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_C$ 并做通分处理,则上述三个公式可简化为:

$$T_{CHUR} = \frac{1}{\lambda_2} \ln \left[\frac{SN_s + NN_s - SN_{CHUR} - NN_{CHUR}}{SN_s - SN_{CHUR}} \right] \dots\dots\dots 19.1$$

$$T_{DM} = \frac{1}{\lambda_2} \ln \left[\frac{SN_s + NN_s - SN_{DM} - NN_{DM}}{SN_s - SN_{DM}} \right] \dots\dots\dots 20.1$$

$$T_{DM2} = \frac{1}{\lambda_2} \ln \left[\frac{SN_s + NN_s - SN_s e^{\lambda_2 t} + SN_C e^{\lambda_2 t} - SN_{DM} - NN_{DM}}{SN_C - SN_{DM}} \right] \dots\dots\dots 21.1$$

上述三个公式中只有 SN_s 、 NN_s 和 t 为真正的独立变量,其它均为常数,一般取值为: $SN_{CHUR} = (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{CHUR} = 0.1967$ (Peucat et al., 1988); $NN_{CHUR} = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{CHUR} = 0.512638$ (Goldstein et al., 1984); $SN_{DM} = (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{DM} = 0.2137$ (Peucat et al., 1988); $NN_{DM} = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{DM} = 0.51315$ (Peucat et al., 1988); $SN_C = (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_C = 0.118$ (Jahn and Condie, 1995)。

$$\text{令 } u = SN_s + NN_s - SN_{CHUR} - NN_{CHUR} \dots\dots\dots 19.2$$

$$v = SN_s - SN_{CHUR} \dots\dots\dots 19.3$$

则公式 19.1 可写成

$$T_{CHUR} = \frac{\ln(u/v)}{\lambda_2} = \frac{[\ln(|u|) - \ln(|v|)]}{\lambda_2} \dots\dots\dots 19.4$$

通过全微分使之线性化得公式 19.5。所以,按照公式 2.3 和 2.2 可以得出 Nd 同位素球粒陨石模式年龄的误差计算公式如下:

$$\begin{aligned} dT_{CHUR} &= \frac{(\partial u/\partial SN_s) dSN_s + (\partial u/\partial NN_s) dNN_s}{\lambda_2 u} - \frac{(\partial v/\partial SN_s) dSN_s + (\partial v/\partial NN_s) dNN_s}{\lambda_2 v} \\ &= \frac{(dSN_s + dNN_s)}{(\lambda_2 u)} - \frac{dSN_s}{\lambda_2 v} = \frac{[(1-u/v) dSN_s + dNN_s]}{\lambda_2 u} \dots\dots\dots 19.5 \end{aligned}$$

$$\sigma_{T,CHUR} = \pm \frac{1}{\lambda_2 u} \sqrt{(1-u/v)^2 \sigma_{SN}^2 + \sigma_{NN}^2} \dots\dots\dots 22$$

同理可得单阶段 Nd 同位素亏损地幔模式年龄的误差计算公式为:

$$\sigma_{T,DM} = \pm \frac{1}{\lambda_2 u} \sqrt{(1-u/v)^2 \sigma_{SN}^2 + \sigma_{NN}^2} \dots\dots\dots 23$$

公式 23 的形式与公式 22 完全相同,但其中 u 和 v 的定义不同,公式 23 中:

$$u = SN_s + NN_s - SN_{DM} - NN_{DM}; v = SN_s -$$

$$SN_{DM} \text{。}$$

$$\text{再令 } A = NN_{DM} + SN_{DM} \dots\dots\dots 21.2$$

$$B = SN_C - SN_{DM} \dots\dots\dots 21.3$$

$$\omega = SN_s + NN_s + SN_C e^{\lambda_2 t} - SN_s e^{\lambda_2 t} - A \dots\dots\dots 21.4$$

则公式 21.1 可以进一步简化为:

$$T_{DM2} = \frac{(\ln|\omega/B|)}{\lambda_2} = \frac{(\ln|\omega| - \ln|B|)}{\lambda_2} \dots\dots\dots 21.5$$

通过全微分使之线性化得:

$$dT_{DM2} = \frac{[(\partial \omega/\partial SN_s) dSN_s + (\partial \omega/\partial NN_s) dNN_s + (\partial \omega/\partial t) dt]}{\lambda_2 \omega} = \frac{[(1-e^{\lambda_2 t}) dSN_s + dNN_s + \lambda_2 e^{\lambda_2 t} (SN_C - SN_s) dt]}{\lambda_2 \omega}$$

由此可以得出两阶段 Nd 同位素亏损地幔模式年龄的误差计算公式为:

$$\sigma_{T,DM2} = \pm \frac{\sqrt{(1-e^{\lambda_2 t})^2 \sigma_{SN}^2 + \sigma_{NN}^2 + [\lambda_2 e^{\lambda_2 t} (SN_C - SN_s) \sigma_t]^2}}{(\lambda_2 \omega)} \dots\dots\dots 24$$

若样品的年龄采用假定值,则考虑年龄本身的误差没有意义,但对于计算 Nd 同位素的初始比值则仍应考虑年龄误差,因为无论测试的年龄还是假定的年龄都不可能没有误差,具体按多少考虑应视假定年龄与区域上同时代年龄组的差异而定。若不予考虑则公式 24 可简化为:

$$\sigma_{T,DM2} = \pm \frac{\sqrt{(1-e^{\lambda_2 t})^2 \sigma_{SN}^2 + \sigma_{NN}^2}}{\lambda_2 \omega} \dots\dots\dots 25$$

5 Sr-Nd 同位素参数精度评定示例及分析

为了更直观地对比不同测试方案所得到的 Sr-Nd 同位素参数及其精度,本文选取既有稀土、微量元素测试结果又有同位素测试结果的样品做对比分析。LH-1、LS-15、GP-8G 和 P-16 是广西姑婆山花岗岩样品,测试数据(顾晟彦等,2006)见表 1, Sr-

Nd 同位素参数计算结果见表 2, Sr、Nd 同位素参数精度计算结果列于表 3, 计算所需常数沿用原作者标准, 即: $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.1967$ 、 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512638$ 、 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}} = 0.2168$ 、 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}} = 0.51325$ 、 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{C}} = 0.118$; $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{BSE, Now}} = 0.0816$; 和 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{BSE, Now}} = 0.7045$, 成岩年龄取 Rb-Sr 等时线结果 ($141 \pm 12\text{Ma}$, $\text{MSWD}=1.2$), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的误差原作者没有给出, 考虑到实验室采用的限查为 ± 15 , 本文假定这两个样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的误差均为 ± 15 (即 ± 0.000015), Rb、Sr、Sm、Nd 的分析精度同位素稀释质谱法 (MAT 262) 按 1%、高分辨率等离子质谱仪 (Finnigan Element2) 法按 10% 处理。

表 1 中的 4 个样品均为姑婆山西岩体中的细粒斑状黑云母花岗岩, 不含包体 (含包体的样品其编号后面有“bt”字样), 岩性均匀单一。同位素分析是在中国科学院地质与地球物理研究所同位素分析室完成的, 按照该分析室的要求, 用同位素稀释法分析样品之前需要先提供样品的稀土和微量元素测试结果。因此, 同位素稀释法所用样品为稀土和微量分析样品的副样, 它们是同一套样品, 在成分上是均一的。

由表 1 可见, 同一样品用不同方法测定的 Rb、Sr、Sm、Nd 含量差别很明显, 对应的 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 比值也有不同程度的差异, 这种差异导致计算出的同位素初始比值和 Nd 同位素模式年龄有较明显的变化。本文计算的参数 (粗体) 与原作者得出的结果大致相同 (表 2 及顾晟彦等, 2006)。由表 2 中 Sr、Nd 同位素参数可以求出两种方案之间的相对误差, 其中初始比值 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{s,t}$ 和 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{s,t}$ 的相对误差分别为 $0.3\% \sim 1.5\%$ 、 $1.7 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-5}$ (表中没有列出), $\epsilon_{\text{Sr}}(t)$ 和 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 的相对误差分别为 $-56.9\% \sim +32.0\%$ 、 $-6.8\% \sim$

$+3.4\%$, 而两阶段 Nd 模式年龄的相对误差只有 $-1.9\% \sim +1.0\%$ 。这些数据表明, 如果沿用常规的微量 (包括稀土) 元素测试结果中的 Rb、Sr、Sm、Nd 含量来代替专门的同位素测试结果, 则求出的 Sr 同位素参数误差较大, 尤其是 $\epsilon_{\text{Sr}}(t)$ 的误差高达百分之几十, 而且有正有负并无规律, 相比之下, Nd 同位素参数的误差很小。

考虑到实验室所能达到的测试精度多以 2σ 为限, 本文所有计算都在 2σ 水平上进行。表 3 给出了主要参数对应的精度估算结果, 显然, 元素含量的精度 (1% 对 10%) 直接影响到同位素现在比值 ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$) 的精度 (σ_{RS} 和 σ_{SN}), 它们的精度间接影响着初始比值和 Nd 同位素模式年龄的精度。将同位素稀释法测试结果和常规的微量 (包括稀土) 元素测试结果以 1% 和 10% 元素含量误差分别求出的各参数精度做比较, 后者的 ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)_s、和 ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_s 精度 (σ_{RS} 和 σ_{SN}) 值是前者的 10 倍; Sr、Nd 初始比值的精度 ($\sigma_{\text{SS},t}$ 和 $\sigma_{\text{NN},t}$ (10^{-5})) 值分别约为前者的 1.9 倍和 1.6 倍; $\epsilon_{\text{Sr}}(t)$ 和 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 的精度 ($\sigma_{\epsilon_{\text{Sr}}}$ 和 $\sigma_{\epsilon_{\text{Nd}}}$) 值分别约为前者的 1.9 倍和 1.4 倍; 两阶段 Nd 同位素亏损地幔模式年龄的精度 ($\sigma_{T, \text{DM2}}$) 值约为前者的 8 倍。这些对比数据再次说明, Rb、Sr、Sm、Nd 含量的精度对 Nd 同位素参数及其精度的影响明显小于对 Sr 同位素参数及其精度的影响。从相对误差来看, 即使采用低精度 (10%) 的 Rb、Sr、Sm、Nd 含量, Nd 同位素参数及其精度也仍然可以接受, 而 Sr 的同位素参数精度则不然。

以上分析了 Rb、Sr、Sm、Nd 含量的精度对 Sr-Nd 同位素参数及其精度的影响, 现在再来分析年龄精度对这些参数精度的影响, 年龄精度只影响计算时需要用到年龄的那些参数, 主要包括: ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_{s,t}、 $\epsilon_{\text{Sr}}(t)$ 、($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_{s,t}、 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 和 T_{DM2} , 还有

表 1 姑婆山西花岗岩体 Sr、Nd 同位素测试结果

Table 1 Sr and Nd isotope compositions of the Guposhan granites

样号	Rb($\times 10^{-6}$)	Sr($\times 10^{-6}$)	Sm($\times 10^{-6}$)	Nd($\times 10^{-6}$)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
LH-1	475.725	28.08	10.58	34.91	49.10	0.822076	0.1835	0.512354 \pm 12
	635.7	33.76	11.70	36.41	54.59			
LS-15	433.124	38.85	8.767	29.90	32.37	0.779788	0.1775	0.512338 \pm 13
	568.6	52.65	11.31	40.91	31.31			
GP-8	444.603	9.216	9.986	29.43	142.5	1.008011	0.2054	0.512434 \pm 11
	596.7	12.39	11.37	35.14	139.62			
GP-16	487.299	17.77	16.09	57.90	80.20	0.877865	0.1682	0.512345 \pm 11
	636.2	23.59	18.44	74.73	78.18			

注: 粗体数据为同位素稀释质谱法测定, 正常字体数据由高分辨率等离子质谱仪测定。

中间参数 $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{BSE},t}$ 和 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR},t}$ 。在其它数据及其精度不变的条件下,假定年龄误差为 1.2Ma(原本为 12Ma),计算出的各个参数数值将保持不变,但相关参数的精度将发生变化,现将计算出的精度值列于表 4。

对比表 4 和表 3 中对应的数据可以发现,当年龄误差由 12Ma 降低到 1.2Ma 时,两种方案对应的

参数精度普遍提高,以同位素稀释质谱法对应的参数精度提高最为明显, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{s,t}$ 的精度 $(\sigma_{\text{SS},t})$ 为 0.0011~0.0046; $\epsilon_{\text{Sr}}(t)$ 的相对误差由原来的最高 136% 降到最高 26%; $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{s,t}$ 的误差 $\sigma_{\text{NN},t}$ (10^{-5})由最高 2.0 降低为最高 1.3,几乎可以与同位素稀释质谱法测定 Nd 同位素比值的精度相媲美; $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 的相对误差由最高 12% 降低到最高 5%。

表 2 由表 1 数据计算的 Sr、Nd 同位素参数

Table 2 Sr and Nd isotope parameters based on the data of table 1

样号	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{s,t}$	$\epsilon_{\text{Sr}}(t)$	$\epsilon_{\text{Sr}}(t)$ 误差(%)	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{s,t}$	$\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	$\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 误差(%)	$T_{\text{DM2}}(\text{Ma})$	T_{DM2} 误差(%)
LH-1	0.723669	274.49	-56.9	0.512185	-5.30	3.4	1473	1.0
	0.712670	118.32		0.512176	-5.48		1487	
LS-15	0.714912	150.15	20.1	0.512174	-5.51	-3.6	1489	-1.1
	0.717040	180.36		0.512184	-5.31		1473	
GP-8	0.722412	256.63	32.0	0.512245	-4.14	-4.6	1381	-1.1
	0.728193	338.71		0.512254	-3.95		1366	
GP-16	0.717128	181.61	31.6	0.512190	-5.20	-6.8	1465	-1.9
	0.721170	238.99		0.512208	-4.85		1437	

注:字体含义与表 1 相同。

表 3 Sr、Nd 同位素参数精度计算结果

Table 3 Accuracy of Sr and Nd isotope parameters

样号	σ_{RS}	σ_{SN}	$\sigma_{\text{SS},t}$	$\sigma_{\epsilon_{\text{Sr}}}$	$\sigma_{\epsilon_{\text{Sr}}(\%)}$	$\sigma_{\text{NN},t}(10^{-5})$	$\sigma_{\epsilon_{\text{Nd}}}$	$\sigma_{\epsilon_{\text{Nd}}(\%)}$	$\sigma_{T,\text{DM2}}(\text{Ma})$	$\sigma_{T,\text{DM2}}(\%)$
LH-1	0.69	0.0026	0.0085	120.65	44	1.9	0.48	9	30.6	2
	6.92	0.0258	0.0162	230.19	195	3.0	0.66	12	245.1	16
LS-15	0.46	0.0025	0.0056	79.53	53	1.9	0.48	9	30.9	2
	4.56	0.0250	0.0107	151.55	84	3.0	0.66	12	237.3	16
GP-8	1.97	0.0029	0.0246	349.97	136	2.0	0.49	12	32.2	2
	19.72	0.0289	0.0464	658.87	195	3.3	0.71	18	274.3	20
GP-16	1.12	0.0024	0.0139	197.02	108	1.7	0.45	9	28.1	2
	11.21	0.0237	0.0263	373.51	156	2.8	0.62	13	224.8	16

注:字体含义与表 1 相同。 $\sigma_{\text{B},t}=1.45 \times 10^{-5}$; $\sigma_{\text{C},t}=1.55 \times 10^{-5}$ 。

表 4 年龄误差为 1.2Ma 时的 Sr、Nd 同位素参数精度

Table 4 Accuracy of Sr and Nd isotope parameters (assumed age error was 1.2Ma)

样号	$\sigma_{\text{SS},t}$	$\sigma_{\epsilon_{\text{Sr}}}$	$\sigma_{\epsilon_{\text{Sr}}(\%)}$	$\sigma_{\text{NN},t}(10^{-5})$	$\sigma_{\epsilon_{\text{Nd}}}$	$\sigma_{\epsilon_{\text{Nd}}(\%)}$	$\sigma_{T,\text{DM2}}(\text{Ma})$	$\sigma_{T,\text{DM2}}(\%)$
LH-1	0.0016	23	8	1.2	0.24	5	19	1.3
	0.0139	197	167	2.7	0.52	10	41	2.7
LS-15	0.0011	15	10	1.3	0.26	5	20	1.4
	0.0091	130	72	2.6	0.52	10	41	2.8
GP-8	0.0046	66	26	1.1	0.23	5	17	1.3
	0.0396	562	166	2.9	0.56	14	44	3.2
GP-16	0.0026	37	21	1.1	0.22	4	17	1.2
	0.0225	320	134	2.4	0.48	10	37	2.6

注:字体含义与表 1 相同。 $\sigma_{\text{B},t}=1.45 \times 10^{-6}$; $\sigma_{\text{C},t}=1.55 \times 10^{-6}$ 。

而两阶段 Nd 同位素亏损地幔模式年龄的精度则以等粒子质谱法提高更快,其相对误差由原来的 16%~20% 迅速降低为 2.6%~3.2%。遗憾的是年龄精度提高并不能有效改善等粒子质谱法对应的 $\epsilon_{\text{Sr}}(t)$ 值精度,其相对误差仍然高达 72%~167%。

在测试精度相同的条件下,本文实例中计算出来的 Sr 同位素参数精度远不如 Nd 同位素参数精度,这是为什么? 答案只有一个,那就是实例中样品的 Rb、Sr 含量远高于 Sm、Nd 含量,而且 Rb/Sr 比值(11~48)远高于 Sm/Nd 比值(0.29~0.34)。由公式 13 和公式 14 可知, $\sigma_{\text{SS},t}$ 的影响因素为 $\sigma_{\text{SS}}, \sigma_{\text{RS}}, (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_s, t$ 和 σ_t ; $\sigma_{\text{NN},t}$ 的影响因素为 $\sigma_{\text{SN}}, \sigma_{\text{NN}}, ^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}, t$ 和 σ_t 。在两个公式中 t 和 σ_t 相同, σ_{SS} 和 σ_{NN} 为同一数量级误差,而 $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_s$ 和 σ_{RS} 则远大于 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_s$ 和 σ_{SN} (见表 1 第 6、8 列和表 3 第 2、3 列),原因就是 Rb/Sr 比值远大于 Sm/Nd 比值,这一点从公式 3、4、5.1 和 6.1 可以看出,而且 $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_s$ 对 Rb/Sr 有明显的放大作用(2.9 倍),相反的是 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_s$ 对 Sm/Nd 却呈现出缩小效应(0.61 倍)。计算结果也给出了很好的引证,例如样品 GP-8 具有最高的 Rb/Sr 比值(48.24),对应的 $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_s$ 和 σ_{RS} 也最高,分别为 142.5 和 1.97,由此计算的 $\sigma_{\text{SS},t}, \sigma_{\epsilon_{\text{Sr}}}$ 和 $\sigma_{\epsilon_{\text{Sr}}}\%$ 也是最高的(见表 3 表 4)。

以上分析表明,对于 Sm、Nd,只要年龄精度和等粒子质谱法测定的元素含量精度都优于 10%,采用方案二也可以获得较为满意的 Nd 同位素示踪参数。而对于 Rb、Sr,目前最好用同位素稀释质谱法(元素测定精度优于 1%)并配合高精度的年龄数据才能获得比较理想的 Sr 同位素示踪参数。换句话说,对于高 Rb 样品,只有将 Rb、Sr 含量的测定误差降低到 1% 以下并使用高精度的年龄数据方可获得令人信服的 Sr-Nd 同位素示踪参数。

6 结论

(1) 使用 Sr-Nd 同位素示踪参数应该给出相应的精度,否则难以令人信服。本文给出了相关参数的误差估算公式并用实例进行了运算,希望 Sr-Nd 同位素示踪参数的精度评定问题能够引起重视。

(2) 从目前实验室的测试精度来看,等粒子质谱法测定元素含量的精度能达到 10% 已属不易(由科研人员亲自做实验或许能达到 5%),标准物质的测试精度并不等同于实际样品的测试精度,除非对同一样品多次测试取平均值。因此建议不要用微量

(包括稀土)元素测试结果代替同位素分析结果。

(3) 高 Rb 样品的 Sr 同位素参数通常很难保证精度,在做示踪研究时要保持谨慎。

(4) 年龄精度对 Nd 同位素模式年龄和 $\epsilon_{\text{Sr}}(t)$ 的精度影响很大,如果 Rb-Sr 等时线年龄误差较大,可以使用其它方法得到的精确年龄(如锆石年龄),但前提是这些年龄与 Rb-Sr 等时线年龄大小很近似,否则必将引起 Sr 同位素初始比值的明显变化。

致谢: 本文在写作过程中得到吴才来研究员和陈福坤研究员的指点,李滨博士在数学问题上给予了帮助,审稿人对论文进行了非常细心的审查并给出了详尽的修改建议,在此一并表示感谢!

参 考 文 献

- 陈福坤,李秋立,王秀丽,李向辉. 2006. 滇西地区腾冲地块东侧缝合岩锆石年龄和 Sr-Nd-Hf 同位素组成. 岩石学报, 22(2): 439~448.
- 顾晟彦,华仁民,戚华文. 2006. 广西姑婆山花岗岩单颗粒锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年及全岩 Sr-Nd 同位素研究. 地质学报, 80(4): 543~553.
- 李金海. 2005. 误差理论与测量不确定度评定. 北京: 中国计量出版社.
- 李献华,赵振华,桂训唐等. 1991. 华南前寒武纪地壳形成时代的 Sm-Nd 和锆石 U-Pb 同位素制约. 地球化学, 20(3): 255~264.
- 武汉大学测绘学院测量平差学科组. 2003. 误差理论与测量平差基础. 武汉: 武汉大学出版社.
- Chen F K, Li Q L, Wang X L, Li X H. 2006. Zircon age and Sr-Nd-Hf isotopic composition of migmatite in the eastern Tengchong block, western Yunnan. Acta Petrologica Sinica (in Chinese with English abstract), 22(2): 439~448.
- Chen J F, Jahn B M. 1998. Crustal evolution of southeastern China: Nd and Sr isotopic evidence. Tectonophysics, 284: 101~133.
- Goldstein S L, O'Nions R K, Hamilton P J. 1984. A Sm-Nd study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. Earth Planet. Sci. Lett. 70: 221~236.
- Gu S Y, Hua R M, Qi H W. 2006. Study on Zircon LA-ICP-MS U-Pb Dating and Sr-Nd Isotope of the Guposhan Granite in Guangxi. Acta Geologica Sinica (in Chinese with English abstract), 80(4): 543~553.
- Hugh R, Rollinson. 1993. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Singapore: Longman Singapore Publishers (Pte) Ltd. 213~265.
- Jacobsen S B. 1988. Isotopic constraints on crustal growth and recycling. Earth Planet. Sci. Lett. 90: 315~329.
- Jahn B M, Condie K C. 1995. Evolution of the Kaapvaalcraton as viewed from geochemical and Sr-Nd isotopic analyses of intracratonic pelites. Geochim. Cosmochim. Acta.
- Li Xianhua, Zhao Zhenhua, Gui Xuntang et al. 1991. Sm-Nd isotopic and zircon U-Pb constraints on the age of formation of the Precambrian crust creation of southern China. Geochemistry

- (in Chinese), (3): 255~264.
- Liew TC and Hofmann AW. 1988. Precambrian crustal components, plutonic assimilations, plate environment of the Hercynian fold belt of central Europe: Indications from a Nd and Sr isotopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 98: 129~138
- Ludwig K R. 2001. *Isoplot/Ex (rev)*. 2. 49: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronological Center. Spec. Public. (1a): 1~58.
- Peucat J J, Vidal P, Bernard-Griffiths J. Condie K C. 1988. Sr, Nd and Pb isotopic systematics in the Archaean low- to high-grade transition zone of southern India: syn accretion vs. post-accretion granulites. *J. Geol.* 97: 537~550.
- Taloy S R. McLennan S M, 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell, Oxford.

Error Estimation of Initial Ratios of Sr-Nd Isotopic and Nd Model Age

WU Suoping^{1,2)}, WU Cailai¹⁾, CHEN Qilong¹⁾, ZHANG Changqing³⁾, LI Desheng⁴⁾

1) *Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037*; 2) *The Geological Co. Ltd. of China Gold Group Corporation, Beijing, 100101*; 3) *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037*; 4) *706 Geology Team, Non-ferrous Metal Geological Prospecting Bureau of Heilongjiang, Qiqihaer, 161031*

Abstract

Only a few researchers mentioned the accuracy (error) of Sr-Nd isotopic parameters although these parameters have been widely used both in the study of petrogenesis and rock-forming material source. Obviously it's not scientific to use these parameters without mentioning accuracy explanation. Authors firstly derived the related calculation formulas of parameters' errors using the propagation law of errors. These parameters include initial ratios of Sr isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i and Nd isotopes ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_i, $\epsilon_{\text{Sr}}(t)$, $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$, and Nd isotopic model ages. The error of ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)_s depends on the contents of Rb, Sr and their measurement deviations; the error of ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_s determined by the contents of Sm, Nd and their measurement deviations. The influencing factors of ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i are the values of ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)_s and geological age, the determinate deviations of ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)_s, ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_s and geological age; the parameter ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_i have similar influencing factors. The errors of T_{CHUR} and T_{DM} depend on the values of ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_s, ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_s and their errors. Besides the values of ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_s, ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_s and their errors, the value of geological age and its error also influences factors of T_{DM2} . This study conducted Sr-Nd isotopic parameters and error calculation for four granite samples from Guposhan pluton in Guangxi Provinces. Influence factors are analyzed in detail using isotope dilution mass spectrometry (IDMS) and high accuracy isotopic age in order to ensure the accuracy of these parameters. It is not advisable to use the test results of trace element because of unreliable results, especially for those samples with high concentration of Rb. The author suggests that researchers can provide corresponding accuracy explanation when they use Sr-Nd isotopic parameters.

Key words: Sr-Nd isotope; tracing parameter; low of propagated error; accuracy; calculation formula

